

低エネルギーイオン照射を用いた極薄シリコン酸化膜の低温形成に関する研究

著者	渡邊 仁三
号	1808
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/7081

氏 名	渡 邊 仁 三
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	低エネルギーイオン照射を用いた極薄シリコン酸化膜の低温形成に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 大 見 忠 弘
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大 見 忠 弘 東北大学教授 潮 田 資 勝 東北大学教授 坪 内 和 夫

論 文 内 容 要 旨

〔目 的〕

本研究は半導体デバイスの製造プロセス温度の低温化に関するもので、特にシリコン酸化膜形成プロセスの低温化に係わるものである。

酸化膜を形成しようとするシリコンウェハ表面に不活性ガスと酸素の混合ガスによるプラズマイオンを照射し、同時にウェハの反対側の面から熱エネルギーを供給し得る構造の枚葉方式のプラズマプロセス装置を用い、従来の熱酸化温度の $1/2$ 以下まで低温化し得るプロセス技術を開発した。

この技術を使ってMetal-Oxide-Silicon (MOS) デバイスのゲート絶縁膜等に適用可能な電気的特性を有する 100 \AA 未満の極めて薄いシリコン酸化膜を実現することを目的とする。

〔プラズマイオンの照射効果〕

不活性ガスにアルゴンを選び、これと酸素の混合ガスプラズマを用いて酸化を行った。アルゴンイオンの照射効果によりシリコン基板表面は活性化し、酸化膜成長が促進された。このためアルゴンイオンの照射量が本プロセスにおける膜質決定の支配的要因の一つとなっており、ガス混合比はアルゴン (Ar) に少量の酸素 (O_2) を添加したものとすることが重要である。特に本研究では Ar/O_2 混合比を97%以上にAr濃度を高めることにより、良好な特性が得られることを明らかにした。この時のイオン照射密度は概略 $5.5 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

イオン照射効果によって低温酸化が実現された結果を熱酸化と対比して次に示す。イオン照射時間10分、ウェハ加熱温度 $100 \sim 450^\circ\text{C}$ において Ar/O_2 混合比を90% (Ar) とした時、酸化膜成長の活性化エネルギーは 0.033 eV 、またAr%を増大させて97.4%とするとこの値は 0.025 eV に低下して熱酸化膜の活性化エネルギーに比べ約

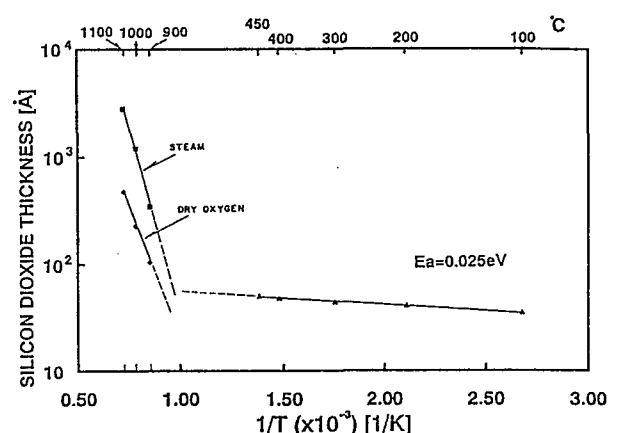
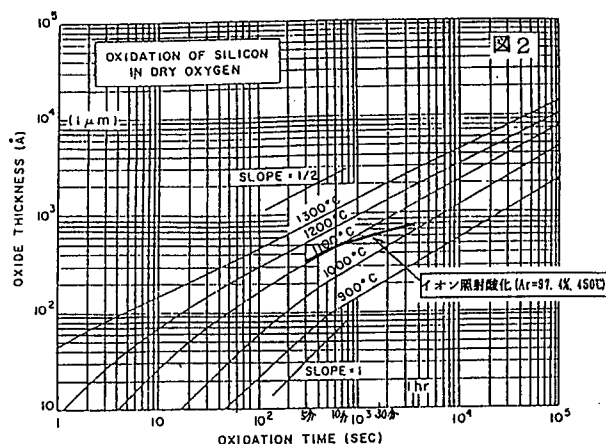


図 1 熱酸化と低エネルギーイオン照射・低温酸化の比較

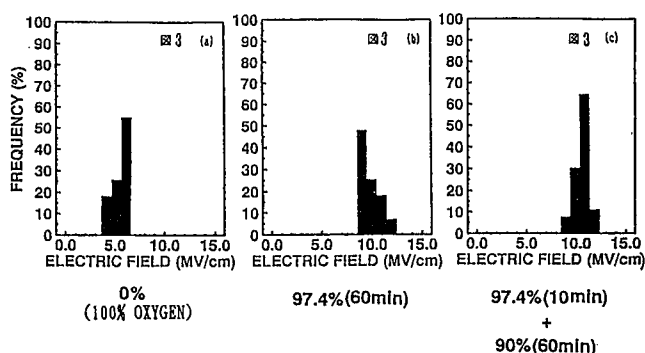
1/60であった。酸化膜成長の温度依存性を熱酸化膜とイオン照射による酸化膜を合わせて図1に示す。図1が示す通りこれまで熱酸化では不可能であった450℃もしくはそれ以下の低温度でのシリコンの直接酸化を実現した。

図2は熱酸化（ドライ酸化）の膜厚対時間の関係を酸化温度別に示したものでここにウェハ加熱温度450℃、Ar濃度97.4%のイオン照射酸化の場合を記入して熱酸化との比較を示した。図2が示す通りドライ酸化の約1100℃に相当しており、本プロセスにより約650℃低温化されたことがわかる。



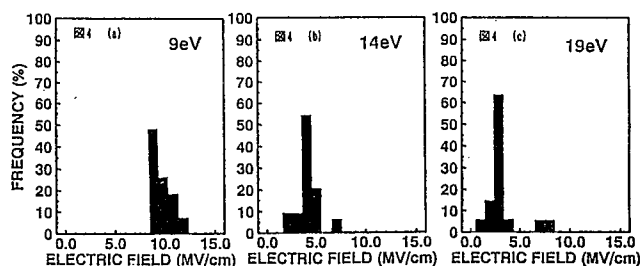
〔イオン照射量が電気的特性に与える影響〕

アルゴンイオン照射量は膜成長に影響を与えると同時に電気的特性の向上に対しても支配的要因をなす。そして良好な Si/SiO₂ 界面特性を維持しつつ、且つ酸化レートを上げるには初期酸化ではイオン照射効果を高めた成膜（高 Ar 濃度の酸化）を行い、その後酸素濃度を増加した酸化が有効である。これを明らかにした実験のうち、酸化膜耐圧を代表例にとって以下に示す。図3(a)はアルゴンイオン照射を全く用いず、酸素100%のプラズマ（60分間照射）によって形成した酸化膜の耐圧分布を試料ウェハ中に分散配置した MOS (Al/SiO₂/Si) ダイオードにより測定した結果である。また図3(b)及び(c)は、Ar {97.4%, 60分} 及び Ar {97.4%(10分)+90%(60分)} によってそれぞれ形成した酸化膜の耐圧分布を示す。図3(a), (b)及び(c)から明らかのように、イオン照射を伴わない成膜では高耐圧は得られず、また Ar 濃度を高めることにより耐圧分布は改善される。Charge-to-Breakdown (Qbd) 及び界面単位密度についてもこれと同様に Ar 密度を高めた酸化膜から良好な特性が得られた。



〔イオン照射エネルギーの影響〕

アルゴンイオンの照射エネルギーが大きいと Si/SiO₂ 界面及び成長膜に損傷を与え、膜質劣化及び電気的特性劣化をもたらす。従ってイオンエネルギーは十分低い値に制御することが本質的に重要である。本研究では 9 eV のイオン照射エネルギーにより良好な酸化膜及び Si/SiO₂ 界面特性がえられることを実証した。これを明らかにした実験のうち、代表例として酸化膜耐圧のイオン照射エネルギー依存性を図4(a), (b)及び(c)に示す。9 eV で形成した酸化膜が最も高い耐圧分布を有している。



〔二周波励起プラズマプロセス装置を用いた低温酸化〕

低エネルギーイオン照射・低温酸化プロセスにおいては絶縁性薄膜表面におけるイオン照射エネルギー及びイオン照射密度の独立制御が重要である。二周波励起プラズマプロセス装置では基板電極に加える高周波入力の周波数もしくは電力の制御によりシリコン基板上の絶縁膜にかかわりなく RF バイアスが可能であり、一方プラズマ励起電極に供給する高周波電力によってイオン照射密度の制御がウェハの RF バイアスとは独立に可能である。このことは本プロセスのための装置として極めて有効である。

[イオン照射エネルギーの低減]

RF バイアスによってイオン照射エネルギーを制御する場合、実現し得る最小のエネルギー値には限界があり、基板がフローティング電位にある時がこれに相当する。基板電極とシリコンウェハの間に直列キャパシタンスを付加することによってこの限界を克服することができることを新たに見出した。直列キャパシタンスの具体的材料としてアルミナナイトライド (AlN) を用いた。AlN は絶縁物 (導電率: $10^{-12} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) のわりには熱伝導性が良い (熱伝導率: $320 \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) という特徴があり、AlN 板を基板電極とウェハの間に挿入してもウェハ加熱を著しく妨げない。本研究では厚さ 2 mm の AlN 板を用いてウェハのフローティング電位を 5 V プラズマ電位に更に近付けることができることを示した。この結果、イオン照射エネルギーを 9 eV まで低減させることができた。

[プロセスの高清浄化による酸化膜品質の向上]

酸化直前に過酸化水素水 (H_2O_2) による化学的酸化膜 (プレオキサイド) を形成し、これによって自然酸化膜生成を防止し且つ初期イオン照射に対し Si/SiO₂ 界面を保護した。またプラズマチャンバ内に石英シールドを設けて金属汚染の低減をはかり、窒素雰囲気中でのスピンクリーニングによりウェハ表面の清浄化を推進した。これらによってプロセス高清浄化を行ない酸化膜の耐圧及び信頼性を更に向上させることができた。

[総括]

プロセス条件を最適化し、総合結果として厚さ 70~80 Å のシリコン酸化膜において耐圧: 13 MV/cm, Charge-to-Breakdown: 1 Coulomb/cm² の電気的特性を実現した。一方、界面準位密度は $6.4 \times 10^{11} / \text{cm}^2 / \text{eV}$ であったが、本研究が拓いたところを基礎として今後更なる改善が見込まれる。

審 査 結 果 の 要 旨

半導体集積回路製造プロセスの全般的な低温化は、ウェハの大口径化、あるいは極限の高速動作を引き出すための金属基板 SOI ウェハの導入、更にガラス基板を用いた液晶フラットパネルディスプレイの製造等に必須の技術である。

著者は、これまで低温化が最も困難であったゲート酸化膜形成の低温化に対し、低エネルギーイオン照射を用いた新たな酸化技術により450℃でのシリコンの直接酸化が可能であることを初めて示すとともに、プロセスのクリーン化により優れた電気的特性をもつ酸化膜を得ることに成功した。本論文はそれらの成果をまとめたもので全文5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は、低温酸化を実現するための2周波励起プラズマプロセス装置について述べている。高純度石英製シールドをチャンバー内に設置することにより、プラズマ照射によって発生する金属汚染を低減できること、ウェハとウェハ保持電極間への誘電体板挿入によりウェハ表面へのイオン照射のエネルギーを10eV以下に小さくできること、さらにこれらにより、高纯净度で、イオン照射ダメージのない酸化膜形成が可能であることを示している。

第3章では、低エネルギーイオン照射プロセスの各主要パラメタである照射イオンエネルギー、イオン照射量、Ar/O₂混合比、基板温度等が酸化膜成長に及ぼす影響について系統的に検討した結果、450℃というきわめて低い温度で高品質なSiの酸化膜を得るための最適のイオン照射条件について明らかにしている。

第4章は、低温形成酸化膜の電気的特性の評価結果、ならびにその特性高性能化の方法について述べている。まずイオン照射のエネルギーを十分に低くすることが重要で9eVで良好な耐圧特性(13MV/cm)及び経時絶縁膜破壊特性(1C/cm²以上)が得られること、また表面活性化に寄与する不活性ガスの分圧を酸素分圧に比べて十分高くすることが重要であることを実験で示している。更に、イオン照射酸化プロセスを開始する前に、ウェハ表面をプレオキサイドで保護することにより、清浄表面を維持するとともに、初期イオン照射時に発生する界面での欠陥をなくすることが可能であることを示した。これらの知見により、界面準位密度を除いて、高温形成した酸化膜とほぼ同等の性能を得ることに成功している。これは重要な成果である。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、低エネルギーイオン照射とクリーン化プロセスにより、これまで低温化が極めて困難であったゲート酸化膜形成を450℃の低温で可能にしたもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。